



Государственный комитет  
СССР  
по делам изобретений  
и открытий

# О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 630249

11017 U.S. PTO  
10/042232  
01/11/02

(61) Дополнительное к авт. свид-ву —

(22) Заявлено 21.10.74 (21) 2069961/23-04

с присоединением заявки № —

(23) Приоритет —

(43) Опубликовано 30.10.78. Бюллетень № 40

(45) Дата опубликования описания 13.09.78

(51) М.Кл.<sup>2</sup> C 07 C 69/54  
C 07 C 67/14

(53) УДК 547.391.1.26  
(088.8)

(72) Авторы  
изобретения

Е. Н. Ростовский, И. А. Шефер и Р. И. Езриелев

(71) Заявитель

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

## (54) НЕСИММЕТРИЧНЫЕ АКРИЛОВЫЕ И МЕТАКРИЛОВЫЕ ЭФИРЫ ДИОЛОВ, КАК МОНОМЕРЫ ИЛИ СОМОНОМЕРЫ ДЛЯ ТЕПЛОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРОВ, И СПОСОБ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

1

2

Изобретение относится к новым химическим соединениям, а точнее к несимметричным ненасыщенным сложным эфирам диолов общей формулы  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-\text{D}-\text{O}-\text{A}$  (I), где D — остаток алифатического гликоля, например этиленгликоля, пропандиола, диэтиленгликоля, A — акрилоил, как мономерам или сомономерам для получения теплостойких полимеров, а также к способу получения указанных соединений.

Соединения указанной общей формулы и способ их получения в литературе не описаны.

Известны симметричные непредельные эфиры диолов, содержащие в молекуле два одинаковых ацильных остатка, например, диметакрилаты этиленгликоля и диэтиленгликоля, полученные ацилированием гликолей хлорангидридом соответствующих непредельных кислот или переэтерификацией метилметакрилата гликолями [1 и 2].

Симметричные непредельные эфиры диолов, например этиленгликольдиметакрилат, нашли промышленное применение в качестве компонентов для получения материалов на основе структурированных полимеров. Конечные свойства таких материалов, например температурный интервал размягчения, стабильность, механические

характеристики, степень набухания в различных жидкостях зависят от возможности регулирования пространственной структуры полимеров в процессе их изготовления. При использовании симметричных непредельных эфиров возможность управления пространственной структурой затруднена, так как одинаковая активность этиленовых двойных связей не позволяет влиять на скорость введения пространственных мостиков в макромолекулы по ходу полимеризации.

Цель изобретения — новые соединения — несимметричные ненасыщенные сложные эфиры диолов и способ их получения.

Согласно изобретению соединения общей формулы I получают взаимодействием монометакрилата диола и акрилоилхлорида в диметилацетамиде при 60—70° С.

Процесс желателен вести при мольном соотношении диметилацетамида и акрилоилхлорида, равном 2,0—2,5:1.

Выход целевого продукта составляет 60—70% от теоретического. Содержание примеси симметричных эфиров (анализ методом ГЖХ) не превышает 0,5—0,6%.

Диметилацетамид — эффективный акцептор хлористого водорода, что позволяет получать целевой продукт с высоким выходом, и при этом не катализирует образование симметричных эфиров.

Полученные соединения содержат остатки различных ненасыщенных кислот, что позволяет регулировать пространственную структуру макромолекул в ходе полимеризации.

Они предназначены для получения теплостойкого листового полимерного материала, который может применяться для изготовления прозрачных панелей приборов,

работающих при повышенных температурах.

Результаты лабораторных испытаний листов, полученных при использовании симметричного эфира-прототипа диметакрилата этиленгликоля и предлагаемых неосимметричных эфиров диолов приведены в таблице.

Показатели	Диметакрилат этиленгликоля	Акрилат метакрилат этиленгликоля	Акрилат метакрилат пропиленгликоля	Акрилат метакрилат диэтиленгликоля
Температура размягчения, °C по методу Вика	270	350	320	290
Температура резкого увеличения потери летучих, °C (дериватография)	220	270	270	260
Температура появления дефектов вследствие деструкции, °C	230	290	280	290
Потеря веса при прогреве на воздухе 24 ч при 200 °C, %	12	0	0	2

Данные таблицы показывают, что листовый материал, полученный на основе не-симметричного производного обладает повышенной теплостойкостью по сравнению с симметричным.

Исследование полимеризации симметричных и несимметричных ненасыщенных эфиров диолов, выполненное методом ЭПР, показало, что в случае применения не-симметричных эфиров полимеризация протекает в 2 стадии, что приводит к получению полимеров, макромолекулярная сетка которых значительно более регулярна, чем в случае использования симметричных эфиров. Следствием повышенной однородности макромолекулярной структуры является повышенная теплостойкость материалов, получаемых на основе предлагаемых объектов.

Пример 1. Акрилат метакрилат этиленгликоля.

143 г (1,1 моль) β-оксипропилметакрилат растворяют в 100 мл диметилацетамида, добавляют по каплям в течение 0,5 ч с одновременным перемешиванием раствор 90,6 г (1 моль) акрилоилхлорида в 100 мл диметилацетамида, содержащий 0,01 г α-нитрозо-β-нафтола. После добавления всего раствора акрилоилхлорида реакционную смесь перемешивают в течение 1,5 ч при температуре 70°С, затем охлаждают до комнатной температуры и фильтруют. Продукт промывают 5%-ным водным раствором бикарбоната натрия и водой, сушат

над сульфатом натрия и очищают фракционной перегонкой.

Получают 110 г (выход 60%) акрилометакрилового эфира этиленгликоля, т. кип. 56°С/0,04 мм рт. ст.

$d_4^{20} = 1,2556$ ,  $n_D^{20} 1,4542$

Найдено, %: С 58,73; О 34,72; Н 6,55

$C_9H_{12}O_4$

Вычислено, %: С 58,69; О 34,78; Н 6,53

Структура продукта доказана методами ГЖХ-ИК- и ЯМР-спектроскопии.

В спектре ЯМР присутствуют отдельные пики, соответствующие резонансу протонов в метакриловой и в акриловой группах эфира. Количественный обсчет спектра показывает, что концентрация обеих групп одинакова.

Акрилат метакрилат пропиленгликоля-1,3.

Смешивают 76 г (1 моль) 1,3-пропиленгликоля 107 г (1,25 моль) метакриловой кислоты, 200 мл бензола и 0,1 г α-нитрозо-β-нафтола.

Нагревают смесь до кипения и добавляют в нее 1 г п-толуолсульфокислоты. Продолжают кипячение смеси с отгонкой образующейся в ходе реакции воды в виде азеотропной смеси с бензолом. Через 8 ч от начала кипения вводят еще 1 г п-толуолсульфокислоты. Общее время кипячения 17 ч. После отделения от диметакрилата пропиленгликоля получают 100 г чистого монометакрилата 1,3-пропиленгликоля (70% от теоретического в расчете на взятый пропиленгликоль). 79,2 г (0,55 моль) мономета-

крилата 1,3-пропиленгликоля растворяют в 50 мл диметилацетамида, добавляют по каплям в течение 0,5 ч с одновременным перемешиванием раствор 45,3 г (0,5 моль) акрилоилхлорида в 50 мл диметилацетамида, содержащий 0,01 г  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтола. После добавления всего раствора акрилоилхлорида реакционную смесь перемешивают в течение 1,5 ч при температуре 70°С, затем охлаждают до комнатной температуры и фильтруют. Продукт промывают 5%-ным водным раствором бикарбоната натрия и водой, сушат над сульфатом натрия и очищают фракционной перегонкой.

Получают 60 г (60%) смешанного эфира, т. кип. 70°С/4 · 10<sup>-2</sup> мм рт. ст.,  $d_4^{20}$  1,0483,  $n_D^{20}$  1,4535.

Найдено, %: С 60,68; О 31,98; Н 7,34

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>

Вычислено, %: С 60,61; О 32,32; Н 7,07

MRD Найдено: 51,04.

Вычислено: 50,75.

Пример 3. Акрилат метакрилат диэтиленгликоля.

После проведения синтеза по примеру 2 при использовании диэтиленгликоля получен продукт, выход 65% от теоретического, т. кип. 107°С/8 · 10<sup>-3</sup> мм рт. ст.

Найдено, %: С 57,81; О 35,10; Н 7,09

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>

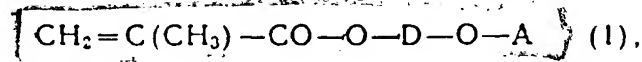
Вычислено, %: С 57,90; О 35,08; Н 7,02

Строение продукта доказано методом ГЖХ и ЯМР-спектроскопии, количественный обсчет спектра ЯМР показывает, что полученный диэфир содержит равные концен-

трации акриловых и метакриловых групп.

### Формула изобретения

1. Несимметричные акриловые и метакриловые эфиры диолов общей формулы



где D — остаток алифатического гликоля, этиленгликоля, пропиленгликоля и диэтиленгликоля;

A — акрилоил,

как мономеры или сомономеры для термостойких полимеров.

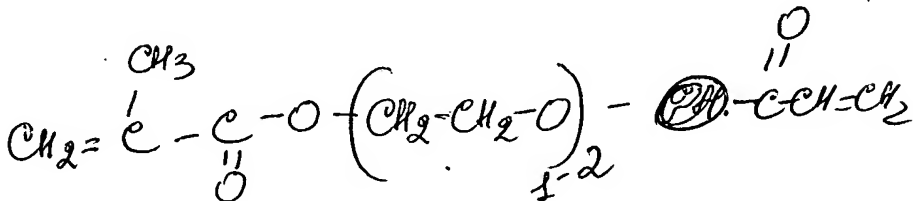
2. Способ получения соединений общей формулы по п. 1, заключающийся в том, что метакрилат диола этерифицируют акрилоилхлоридом в диметилацетамиде при 60—70°С.

3. Способ по п. 2, отличающийся тем, что процесс ведут при молярном соотношении диметилацетамида и акрилоилхлорида, равном 2,0—2,5:1.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе изобретения:

1. Берлин А. и др. О полимеризации ди-метакриловых эфиров гликолей, в «Сб. статей по общей химии», т. 2, с. 1554, 1953.

2. Вацулик П. Мономеры с удаленными двойными связями, Химия мономеров, т. I, с. 645, 1960.



Составитель Л. Г. Рбачева

Редактор А. С. Ловьева

Техред Н. Рыбкина

Корректор И. Симкина

Заказ 676/1005

Изд. № 662

Тираж 526

Подписное

НПО Государственного комитета СССР по делам изобретений и открытий  
Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Тип. Харьк. фил. пред. «Патент»